

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 13/32			C 01 B 13/32	
B 01 D 53/56			B 01 D 53/34	1 2 9 A
53/81			53/36	Z A B
53/86	Z A B			1 0 2 C
53/94				1 0 2 H
			審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)	

(21)出願番号 特願平7-240282

(22)出願日 平成7年(1995)9月19日

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 沖村 康之

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 横井 等

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

(74)代理人 弁理士 足立 勉

(54)【発明の名称】複合酸化物の製造方法

(57)【要約】

【課題】置換する元素と置換される元素とのイオン半径の差が大きな複合酸化物を容易に製造できる製造方法、例えば酸素過剰雰囲気で窒素酸化物を吸収除去或は還元除去する能力の高いホランダイト型等の複合酸化物の製造方法を提供すること。

【解決手段】テトラ-*i*-ソープロポキシ錫($Sn(i-OPr)_4$)を、イソプロパノールに溶解した。この溶液を攪拌しながら、硝酸カリウム(KNO_3)と硝酸アルミニウム($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)を溶解した蒸留水を徐々に滴下し、加水分解させた。これを蒸発乾固させ、アルミナ乳鉢で粉碎して原料組成物とした。この組成物を、大気中で焼成し、ホランダイト型の複合酸化物を製造した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分元素の置換導入を伴うとともに、置換する元素と置換される元素のイオン半径の差が大きな複合酸化物の製造方法において、出発原料として前記成分元素の有機金属化合物又は無機金属化合物を用い、該出発原料を溶媒に一旦溶解し、その溶液を加水分解した後に乾燥させ又はそのまま乾燥させ、それによって得られた残渣を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法。

【請求項2】 一般式 $A_y B_x C_{8-x} O_{16}$ (但し、A = アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素、B = 2価又は3価の金属元素、C = 4価の金属元素) で示されるホランダイト型の複合酸化物の製造方法であって、出発原料として成分元素の有機金属化合物又は無機金属化合物を用い、該出発原料を溶媒に一旦溶解し、その溶液を加水分解した後に乾燥させ又はそのまま乾燥させ、それによって得られた残渣を焼成することを特徴とする前記請求項1記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 前記複合酸化物の成分元素BとCとのイオン半径比 B/C が、0.8以下又は1.2以上であることを特徴とする前記請求項2記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 前記複合酸化物の成分元素BとCとが、それぞれA1、S_nであることを特徴とする前記請求項2又は3記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項5】 前記有機金属化合物が、成分元素A、B、及びCのアルコキシドのうち1種以上であることを特徴とする前記請求項2~4のいずれか記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 前記無機金属化合物が、成分元素A、B、及びCの硝酸塩のうち1種以上であることを特徴とする前記請求項2~4のいずれか記載の複合酸化物の製造方法。

【請求項7】 前記有機金属化合物が、成分元素Cのアルコキシドであり、前記無機金属化合物が、成分元素A及びBの硝酸塩であることを特徴とする前記請求項2~4のいずれか記載の複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば自動車などから排出される窒素酸化物を、酸素過剰雰囲気において吸収除去又は還元除去することのできるホランダイト型等の複合酸化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年問題となっている環境問題の中で、自動車の排気ガス中の窒素酸化物等の有害物質を分解、除去する方法の開発が急務となっている。排気ガス浄化用触媒としては、一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物の除去を同時にう三元触媒が実用化されている。このような三元触媒としては、γ-アルミナをコートしたコ-

ジェライト等の耐熱性担体にPd、Pt、Rh等の貴金属を担持させたものが一般に用いられている。

【0003】 しかしながら、酸素過剰雰囲気で燃焼を行うリーンバーンエンジンやディーゼルエンジンでは、貴金属の酸素被毒のために、この三元触媒は有効に機能しないという問題がある。また、酸素過剰雰囲気下で機能する触媒としてゼオライトの研究が進んでいるが、耐熱性、耐水性の点で十分ではない。

【0004】 これに対し、耐熱性などに優れる酸化物触媒が研究されており、特に複合酸化物を合成した場合、単味酸化物より高い触媒活性が得られる例がある（例えば特開平7-24317号公報参照）。また、これとは別に、酸素過剰雰囲気での窒素酸化物除去法として、燃料希薄（リーン）即ち酸素過剰で燃焼が行われる領域では窒素酸化物を吸収物質に吸収しておき、燃料過剰（リッチ）や理論空燃比（ストイキ）近傍での燃焼の際に窒素酸化物を放出し、三元触媒を用いて還元除去する方法が考えられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述した窒素酸化物を吸収除去或は還元除去する物質の候補として、ホランダイト型複合酸化物が挙げられる。ホランダイト型複合酸化物は、一般式 $(A_y B_x C_{8-x} O_{16})$ (但し、A = アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素、B = 2価又は3価の金属元素、C = 4価の金属元素) で示される複合酸化物であり、2価又は3価の元素Bで4価の元素Cを一部置換した組成である。

【0006】 通常、複合酸化物の合成は、成分元素の酸化物を混合し熱処理することにより行なわれる。しかしながら、ホランダイト型複合酸化物を合成する場合、この様な従来の方法では1200°C以上の熱処理温度が必要となり、結果として、合成粉末の比表面積が1m²/g前後と小さいので、窒素酸化物除去の活性が低く好ましくない (Watanabe et al., Proceedings of International Symposium on Environmental Issues of Ceramics, pp.161-167, The Ceramics Society of Japan, 1995参照)。

【0007】 この窒素酸化物除去の活性を向上させるために、比表面積の大きい物質を合成するには、より低温で熱処理することが必要となるが、その様な製造方法はまだ開発されていないのが現状である。本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、置換する元素と置換される元素とのイオン半径の差が大きな複合酸化物を容易に製造できる製造方法、例えば酸素過剰雰囲気で窒素酸化物を吸収除去或は還元除去する能力の高いホランダイト型等の複合酸化物の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、請求項1の発明は、成分元素の置換導入を伴うとと

もに、置換する元素と置換される元素のイオン半径の差が大きな複合酸化物の製造方法において、出発原料として前記成分元素の有機金属化合物又は無機金属化合物を用い、該出発原料を溶媒に一旦溶解し、その溶液を加水分解した後に乾燥させ又はそのまま乾燥させ、それによって得られた残渣を焼成することを特徴とする複合酸化物の製造方法を要旨とする。

【0009】本発明は、ホランダイト型複合酸化物以外にも、ペロブスカイト型、スピネル型などの複合酸化物に広く適用できる。前記複合酸化物の置換する元素と置換される元素のイオン半径比（置換する元素／置換される元素）は、0.8以下又は1.2以上であっても置換が可能である。

【0010】請求項2の発明は、一般式 $A_y B_x C_{8-x} O$ ₁₆（但し、A=アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素、B=2価又は3価の金属元素、C=4価の金属元素）で示されるホランダイト型の複合酸化物の製造方法であって、出発原料として成分元素の有機金属化合物又は無機金属化合物を用い、該出発原料を溶媒に一旦溶解し、その溶液を加水分解した後に乾燥させ又はそのまま乾燥させ、それによって得られた残渣を焼成することを特徴とする前記請求項1記載の複合酸化物の製造方法を要旨とする。具体的には、Aの金属元素として、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)が挙げられる。また、Bとして、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、スカンジウム(Sc)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、ルテニウム(Ru)、インジウム(In)などが挙げられ、Cとして、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ジルコニウム(Zr)、ルテニウム(Ru)、錫(Sn)などが挙げられる。

【0011】また、前記成分元素の有機金属化合物としては、好ましくは成分元素のアルコキシドが挙げられ、無機金属化合物としては、好ましくは成分元素の硝酸塩が挙げられる。前記溶媒としては、例えばアルコキシドに対してはアルコール等の有機溶媒を使用することができ、例えば硝酸塩に対しては蒸留水又はアルコール等の有機溶剤を使用することができる。

【0012】前記溶液を乾燥させて固体を得る方法としては、溶液をそのまま蒸発乾固させる方法（それによって水酸化物が酸化物に変化する）、溶液を加水分解した後に蒸発乾固する方法、溶液を加水分解した後に濾過し乾燥する方法が挙げられる。前記焼成温度としては、600°C以上であると好適にホランダイト型複合酸化物が得られるが、より好ましくは、800~1200°Cである。

【0013】請求項3の発明は、前記複合酸化物の成分

元素BとCのイオン半径比B/Cが、0.8以下又は1.2以上であることを特徴とする前記請求項2記載の複合酸化物の製造方法を要旨とする。

【0014】請求項4の発明は、前記複合酸化物の成分元素BとCが、それぞれA1、S_nであることを特徴とする前記請求項2又は3記載の複合酸化物の製造方法を要旨とする。請求項5の発明は、前記有機金属化合物が、成分元素A、B、及びCのアルコキシドのうち1種以上であることを特徴とする前記請求項2~4のいずれか記載の複合酸化物の製造方法を要旨とする。

【0015】請求項6の発明は、前記無機金属化合物が、成分元素A、B、及びCの硝酸塩のうち1種以上であることを特徴とする前記請求項2~4のいずれか記載の複合酸化物の製造方法を要旨とする。

【0016】請求項7の発明は、前記有機金属化合物が、成分元素Cのアルコキシドであり、前記無機金属化合物が、成分元素A及びBの硝酸塩であることを特徴とする前記請求項2~4のいずれか記載の複合酸化物の製造方法を要旨とする。

【発明の実施の形態】請求項1の発明は、成分元素の置換導入を伴うとともに、置換する元素と置換される元素とのイオン半径の差が大きな複合酸化物の製造方法である。つまり、本発明によれば、ナノメーターレベルでの元素混合が可能であるので、反応性が高まり、それによって、従来製造ができなかった様なイオン半径の大きく異なる元素同士でも置換することができ、しかも低温での合成が可能になる。従って、その様にして製造された複合酸化物は、大きな比表面積を有するので、高い吸蔵性能等の優れた性能を有するものとなる。

【0018】請求項2の発明は、一般式 $A_y B_x C_{8-x} O$ ₁₆で示されるホランダイト型の複合酸化物の製造方法であって、原料混合の際に有機金属化合物や無機金属化合物の溶液を用いることを特徴としている。これによつて、前記請求項1と同様に、ナノメーターレベルでの元素混合が可能であるので、反応性が高まる。従って、ホランダイト型複合酸化物の合成において、イオン半径の大きく異なる成分元素同士でも置換することができ、また低温での合成が可能になると考えられる。

【0019】次に、本発明の製造方法を整理して、より詳しく説明する。この発明の前半部分には、大きく分けて下記の3通り①~③の手順がある。

① (第一の方法) まず、成分元素Cの有機金属化合物を所定の組成割合となるよう秤量し、有機溶媒に溶解する。この場合、有機金属化合物はアルコキシド、有機溶媒はアルコール類であることが溶け易いので好ましい。アルコキシドとしてはiso-プロポキシド、tert-アブトキシド等を用いることができ、アルコールとしてはプロパノール、ブタノールなどを用いることができ。ついで、成分元素A、Bの無機金属化合物を所定の

組成割合となるよう秤量し、蒸留水に溶解させる。この場合、無機金属化合物は硝酸塩であることが好ましい。そして、該無機金属化合物の水溶液を、先に準備した有機金属化合物の溶液に滴下して有機金属化合物を加水分解し、複合酸化物前駆体を得る。

【0020】②(第二の方法) 成分元素Cの有機金属化合物及び成分元素A、Bの無機金属化合物を所定の組成割合となるよう秤量し、一度に有機溶媒に溶解することも可能である。この場合、前記①の方法と同様に有機金属化合物はアルコキシド、無機金属化合物は硝酸塩であることが好ましい。ただし硝酸塩は結晶水を持つものがあり、アルコキシドとともに溶解させた場合、その結晶水がアルコキシドの加水分解を促進することがある。従って、そのような場合には、均質な溶液を得るために第一の方法の方が望ましい。そして、この溶液に蒸留水を加えて一部を加水分解、もしくはアルカリ、例えばアンモニア水を加えて全部を加水分解し、複合酸化物前駆体を得る。

【0021】③(第三の方法) 成分元素A、B、Cの有機金属化合物を所定の組成割合となるよう秤量し、有機溶媒に溶解する。この場合、前記方法と同様に有機金属化合物はアルコキシドであることが好ましい。この溶液を蒸留水にて加水分解し、複合酸化物前駆体を得る。

【0022】次いで、前記①～③の方法で得られた複合酸化物前駆体を蒸発乾固又は濾過後乾燥し、原料組成物とする。尚、前記の様に加水分解することなく、そのまま蒸発乾固させることも可能である。この原料組成物を例えば600℃以上で焼成して、複合酸化物の粉末を得る。焼成温度は、800℃～1200℃であることがより好ましく、この温度範囲でホランダイトの結晶が十分生成し、分解もなく、かつ比表面積も大きいものが得られる。

【0023】この様にして得られた複合酸化物は、酸素過剰雰囲気で窒素酸化物を吸収除去或は還元除去することができる優れた活性を有するホランダイト型複合酸化物である。請求項3の発明では、複合酸化物の成分元素BとCとのイオン半径比B/Cが、0.8以下又は1.2以上のものを採用できる。

【0024】ここで、各元素のイオン半径は、例えば、W.D.Kingery et al."Introduction to Ceramics 2nd Edition" table2.3, P.58 (1976) に記載のものを用い、前記範囲となる組み合せを選択することができる。ホランダイト型複合酸化物のような元素の置換導入を伴う複合酸化物の合成にあたっては、置換する元素Bと置換される元素Cのイオン半径の差が大きくなるにつれ置換が困難となる。特にBとCとのイオン半径比B/Cが、0.8以下または1.2以上の場合(例えばB=Al、C=Sn、Al³⁺/Sn⁴⁺=0.77)、目的の複合酸化物を従来の方法では合成できなかったが、上述した請求項2記載の複合酸化物の製造方法により実現すること

ができる。

【0025】請求項4の発明では、複合酸化物の成分元素BとCとして、それぞれAl、Snを採用することができる。請求項5の発明では、有機金属化合物として、成分元素A、B、及びCのアルコキシドのうち1種以上を選択して使用することができる。尚、有機金属化合物として使用しない成分元素については、無機金属化合物として使用する。

【0026】請求項6の発明では、無機金属化合物として、成分元素A、B、及びCの硝酸塩のうち1種以上を選択して使用することができる。尚、無機金属化合物として使用しない成分元素については、有機金属化合物として使用する。請求項7の発明では、有機金属化合物として、成分元素Cのアルコキシドを採用し、無機金属化合物として、成分元素A及びBの硝酸塩を採用することができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の複合酸化物の製造方法について、実施例を挙げて説明する。

(実施例1) 本実施例のホランダイト型複合酸化物の製造方法(前記第一の方法)は、アルカリ金属としてKを用い、Al及びSnを主金属元素とし、X=Y=1.8とするK_{1.8}Al_{1.8}Sn_{6.2}O₁₆の製造方法である。

【0028】まず、テトラ-i-s-o-プロポキシ錫(Sn(i-OPr)₄)と硝酸カリウム(KNO₃)と硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃・9H₂O)を、金属元素比K:Al:Snが1.8:1.8:6.2となるよう秤量した。テトラ-i-s-o-プロポキシ錫をイソプロパノール中に80℃で溶解した。この溶液を攪拌しながら、硝酸カリウムと硝酸アルミニウムを溶解した蒸留水を徐々に滴下して加水分解し、沈殿を生成させた。生成した沈殿物を100℃で蒸発乾固し、アルミナ乳鉢で粉碎して原料組成物とした。

【0029】これを、大気中、800℃で6時間焼成し、本実施例のK_{1.8}Al_{1.8}Sn_{6.2}O₁₆のホランダイト型の複合酸化物を得た。尚、得られた合成粉末の比表面積をBET法で測定したところ32.7m²/gと、非常に大きな値であった。そして、この様にして得られた物質に対し、粉末X線回折を行なうことによりホランダイト相単相であることを確認した。このX線回折の結果のX線回折チャートを図1に示す。

【0030】尚、このホランダイト相単相であることは、顕微鏡等で確認することは不可能であるので、JCPDSカード(41-1097)に示されるKTi₈O₁₆のピークパターンと同じであることを利用して確認した。

(実施例2) 本実施例のホランダイト型複合酸化物の製造方法(前記第二の方法)は、アルカリ金属としてKを用い、Al及びSnを主金属元素とし、X=Y=1.6とするK_{1.6}Al_{1.6}Sn_{6.4}O₁₆の製造方法である。

【0031】まず、テトラ-*i*so-プロポキシ錫($\text{Sn}(\text{i-OPr})_4$)と硝酸カリウム(KNO_3)と硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)を、金属元素比K:Al:Snが1.6:1.6:6.4となるように秤量した。これらを*i*so-イソプロパノール中に80℃で溶解した。この際、 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ と思われる白色の沈殿が微量生成した。この溶液を攪拌しながら、蒸留水を徐々に滴下して加水分解し、沈殿を生成させた。生成した沈殿物を100℃で蒸発乾固し、アルミナ乳鉢で粉碎して原料組成物とした。

【0032】これを、大気中、800℃で6時間焼成し、本実施例のホランダイト型の複合酸化物を得た。

(実施例3) 本実施例のホランダイト型複合酸化物の製造方法(前記第三の方法)は、アルカリ金属としてKを用い、Al及びSnを主金属元素とし、 $X=Y=2.0$ とする $\text{K}_{2.0}\text{Al}_{2.0}\text{Sn}_{6.0}\text{O}_{16}$ の製造方法である。

【0033】まず、テトラ-*i*so-プロポキシ錫($\text{Sn}(\text{i-OPr})_4$)と*i*so-プロポキシカリウム($\text{K}(\text{i-OPr})$)とトリ-*i*so-プロポキシアルミニウム($\text{Al}(\text{i-OPr})_3$)を、金属元素比K:Al:Snが2.0:2.0:6.0となるように秤量した。これらを*i*so-イソプロパノール中に80℃で溶解させた。ついで、蒸留水を徐々に滴下して加水分解し、沈殿を生成させた。生成した沈殿物を100℃で蒸発乾固し、アルミナ乳鉢で粉碎して原料組成物とした。

【0034】これを、大気中、1000℃で6時間焼成し、本実施例の $\text{K}_{2.0}\text{Al}_{2.0}\text{Sn}_{6.0}\text{O}_{16}$ のホランダイト型の複合酸化物を得た。尚、得られた合成粉末の比表面積をBET法で測定したところ40.8 m^2/g と、非常に大きな値であった。そして、前記実施例1と同様に、粉末X線回折を行なうことによりホランダイト相單相であることを確認した。このX線回折の結果のX線回折チャートを図2に示す。

【0035】(比較例1) 次に、本発明の範囲外の比較例の製造方法について説明する。酸化錫(SnO_2)と炭酸カリウム(K_2CO_3)と酸化アルミニウム(Al_2O_3)を、金属元素比K:Al:Snが1.8:1.8:6.2となるように秤量し、エタノールとともにボールミルで16時間湿式混合した。これを乾燥させ、目開き250 μm のふるいを通して原料組成物とした。これを大気中、800℃で6時間焼成し、X線回折を測定したところ、 SnO_2 相のみが確認された。このX線回折チャートを図3に示す。

【0036】つまり、比較例1では、ホランダイト型複合酸化物を構成する成分を含む材料を使用しているが、この方法では、ホランダイト型複合酸化物を製造できなかった。

(比較例2) 比較例1の方法で調製した原料組成物を、大気中、1200℃で6時間焼成し、X線回折を測定したところ、 SnO_2 相のみが確認された。このX線回折チャートを図4に示す。

【0037】つまり、この比較例2の方法でも、ホランダイト型複合酸化物を製造できなかった。この様に、上述した実施例1~3の製造方法により、ホランダイト型の複合酸化物が製造できることが明らかであるが、本発明の範囲外の前記比較例1, 2の製造方法では、ホランダイト型の複合酸化物が製造できなかった。

【0038】また、上述した実施例1~3の製造方法により得られたホランダイト型の複合酸化物は、低温にて形成されたものであるので、その比表面積が大きく、よって、窒素酸化物の吸蔵や還元等の能力に優れているという効果がある。尚、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、本実施例の要旨を逸脱しない範囲内で各種の態様で実施できることは勿論である。

【0039】

【発明の効果】 以上詳述した様に、請求項1の発明の複合酸化物の製造方法を採用することにより、ホランダイト型の複合酸化物に限らず、従来製造が困難であった置換する元素のイオン半径が大きく異なる場合でも、複合酸化物を容易に得ることができるという顕著な効果を奏する。

【0040】請求項2~7の発明の複合酸化物の製造方法を採用することにより、置換する金属元素B, Cのイオン半径が大きく異なるにもかかわらず、ホランダイト型の複合酸化物を容易に製造することができる。また、この製造方法によれば、低温で合成することができるるので、比表面積を大きくすることができ、よって、窒素酸化物の吸蔵や還元の能力に優れたホランダイト型の複合酸化物の粉末を得ることができる。

【0041】従って、この製造方法で得られたホランダイト型複合酸化物は、酸素過剰雰囲気下で燃焼を行うリーンバーンエンジンやディーゼルエンジンからの排ガス中に含まれる窒素酸化物の吸蔵除去或は還元除去に有用である。

【図面の簡単な説明】

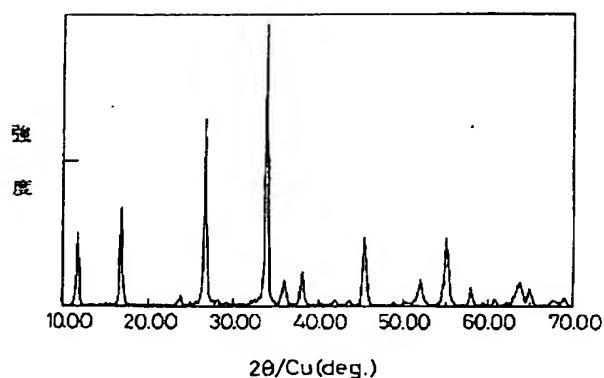
【図1】 実施例1により合成した試料のX線回折チャートである。

【図2】 実施例3により合成した試料のX線回折チャートである。

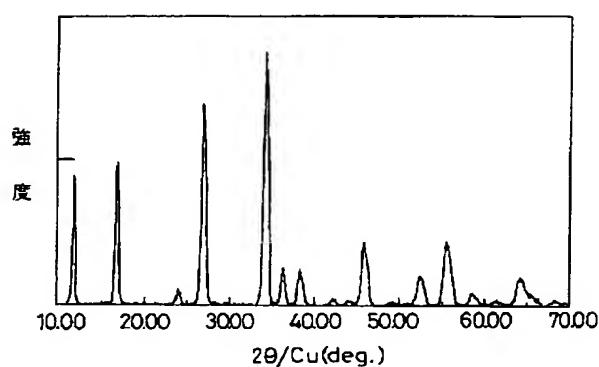
【図3】 比較例1により合成した試料のX線回折チャートである。

【図4】 比較例2により合成した試料のX線回折チャートである。

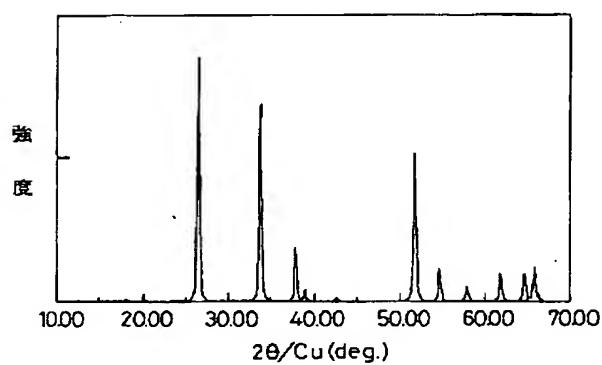
【図1】



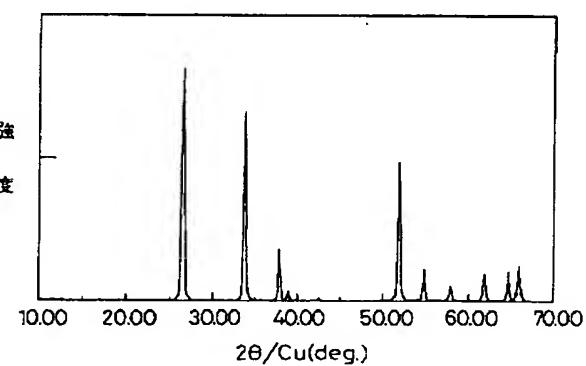
【図2】



【図3】



【図4】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-086907

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

C01B 13/32
B01D 53/56
B01D 53/81
B01D 53/86
B01D 53/94

(21)Application number : 07-240282

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 19.09.1995

(72)Inventor : OKIMURA YASUYUKI
YOKOI HITOSHI

(54) PRODUCTION OF COMPLEX OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a complex oxide having excellent occluding property by dissolving an organometallic compound or an inorganic metal compound of constituent elements into a solvent, directly drying or hydrolyzing and then drying the solution and baking the produced residue.

SOLUTION: An organometallic compound such as tetra-iso-propoxytin is dissolved in a solvent such as isopropanol and the solution is hydrolyzed by dropping an aqueous solution of an inorganic metal compound such as KNO₃ or Al(NO₃)₃.9H₂O in an amount capable of giving a prescribed metal element ratio to the solution under stirring to produce the precipitate of a complex oxide precursor. Then, the precipitate is filtered and dried and baked at about 800–1200° C for 6hr in the air to provide the objective hollandite type complex oxide represented by the formula AyBxC₈–xO₁₆ (A is an alkali metal element or an alkaline earth metal element; B is a divalent or trivalent metal element; C is a tetravalent metal element) and having ≤ 0.8 or ≥ 1.2 ion radius ratio (B/C) of the component element B to the component element C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the multiple oxide characterized by to calcinate the residue which dried after the difference of the ionic radius of the element to permute and the element permuted once dissolved this start raw material in the solvent and hydrolyzed the solution in the manufacture approach of a big multiple oxide, using the organometallic compound or the inorganic metallic compounds of said component element as a start raw material, while being accompanied by permutation installation of a component element, or dried as it is, and was obtained by it.

[Claim 2] general formula AYBXC8-XO16 (however, A= alkali metals or an alkaline-earth-metal element --) B= divalent or a trivalent metallic element, C = It is the manufacture approach of the multiple oxide of the hollandite mold shown by the tetravalent metallic element. The manufacture approach of said multiple oxide according to claim 1 characterized by calcinating the residue which was dried after once dissolving this start raw material in the solvent and hydrolyzing the solution, using the organometallic compound or the inorganic metallic compounds of a component element as a start raw material, or was dried as it is, and was obtained by it.

[Claim 3] The manufacture approach of said multiple oxide according to claim 2 that ionic-radius ratio B/C with the component elements B and C of said multiple oxide is characterized by being 0.8 or less and 1.2 or more.

[Claim 4] The manufacture approach of said multiple oxide according to claim 2 or 3 that the component elements B and C of said multiple oxide are characterized by being aluminum and Sn, respectively.

[Claim 5] Said claims 2-4 to which said organometallic compound is characterized by being one or more sorts in the alkoxide of the component elements A, B, and C are the manufacture approaches of the multiple oxide a publication either.

[Claim 6] Said claims 2-4 to which said inorganic metallic compounds are characterized by being one or more sorts in the nitrate of the component elements A, B, and C are the manufacture approaches of the multiple oxide a publication either.

[Claim 7] Said claims 2-4 characterized by for said organometallic compound being the alkoxide of the component element C, and said inorganic metallic compounds being the nitrates of the component elements A and B are the manufacture approaches of the multiple oxide a publication either.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of multiple oxides, such as a hollandite mold which it is occlusion-removable or can reduction remove the nitrogen oxides discharged from an automobile etc. in a hyperoxia ambient atmosphere.

[0002]

[Description of the Prior Art] Development of the approach of disassembling harmful matter, such as nitrogen oxides in the exhaust gas of an automobile, and removing in the environmental problem which poses a problem in recent years, serves as pressing need. As a catalyst for exhaust gas purification, the three way component catalyst which performs removal of a carbon monoxide, a hydrocarbon, and nitrogen oxides to coincidence is put in practical use. Generally the thing which made heat-resistant support, such as cordierite which carried out the coat of the gamma-alumina, support noble metals, such as Pd, Pt, and Rh, as such a three way component catalyst is used.

[0003] However, by the lean burn engine and diesel power plant which burn in a hyperoxia ambient atmosphere, this three way component catalyst has the problem that it does not function effectively, for oxygen poisoning of noble metals. Moreover, although research of a zeolite is progressing as a catalyst which functions under a hyperoxia ambient atmosphere, it is not enough thermal resistance and in respect of a water resisting property.

[0004] On the other hand, the oxide catalyst which is excellent in thermal resistance etc. is studied, and when especially a multiple oxide is compounded, there is an example from which catalytic activity higher than a single taste oxide is acquired (for example, refer to JP,7-24317,A). Moreover, apart from this, as a nitrogen-oxides removal method in a hyperoxia ambient atmosphere, occlusion of the nitrogen oxides is carried out to the occluded substance, nitrogen oxides are emitted in the case of combustion an overfuel (rich) and near the theoretical air fuel ratio (SUTOIKI), and how to carry out reduction removal using a three way component catalyst is considered in the field in which combustion is performed by fuel rarefaction (Lean), i.e., hyperoxia.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A hollandite mold multiple oxide is mentioned as a candidate of the matter which removes [occlusion-] or removes [reduction-] the nitrogen oxides mentioned above. A hollandite mold multiple oxide is a general formula (it is the presentation which is the multiple oxide shown and permuted the tetravalent element C in part by the divalent or trivalent element B by $AYBXC8-XO16$ (however, A= alkali metals or an alkaline-earth-metal element, B= divalent or a trivalent metallic element, C = tetravalent metallic element).).

[0006] Usually, composition of a multiple oxide is performed by mixing and heat-treating the oxide of a component element. However, when compounding a hollandite mold multiple oxide, by such conventional approach, the heat treatment temperature of 1200 degrees C or more is needed, and since the specific surface area of synthetic powder is small, 1m²/g order as a result The activity of nitrogen-oxides removal is not low desirable (). [Watanabe] et al. and Proceedings of International Symposium on Environmental Issues of Ceramics, pp.161-167, The Ceramics Society of Japan, 1995 reference.

[0007] Although it is necessary to heat-treat at low temperature more in order to raise the activity of this nitrogen-oxides removal, and to compound the matter with a large specific surface area, the present condition is that such a manufacture approach is not developed yet. This invention is made in order to solve said technical problem, and it aims to let the difference of the ionic radius of the element to permute and the element permuted offer the manufacture approach of multiple oxides, such as a high hollandite mold of the manufacture approach, for example, the capacity to occlusion-remove or reduction remove nitrogen oxides in a hyperoxia ambient atmosphere, that a big multiple oxide can be manufactured easily.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, invention of claim 1 In the manufacture approach of a multiple oxide with the difference of the ionic radius of the element to permute and the element permuted big while being accompanied by permutation installation of a component element After once dissolving this start raw material in a solvent and hydrolyzing the solution, using the organometallic compound or the inorganic metallic compounds of said component element as a start raw material, make it dry, or it is made to dry as it is, and let the manufacture approach of the multiple oxide characterized by calcinating the residue obtained by it be a summary.

[0009] This invention is widely applicable to multiple oxides, such as a perovskite mold and a spinel mold, besides a hollandite mold multiple oxide. Even if the ionic-radius ratios (the element to permute / element permuted) of the element which said multiple oxide permutes, and the element permuted are 0.8 or less and 1.2 or more, a permutation is possible for them.

[0010] invention of claim 2 -- general formula $AYBXC8-XO16$ (however, A= alkali metals or an alkaline-earth-metal element --) B= divalent or a trivalent metallic element, C = It is the manufacture approach of the multiple

oxide of the hollandite mold shown by the tetravalent metallic element. The organometallic compound or the inorganic metallic compounds of a component element is used as a start raw material. Once dissolve this start raw material in a solvent, after hydrolyzing the solution, make it dry, or it is made to dry as it is, and let the manufacture approach of said multiple oxide according to claim 1 characterized by calcinating the residue obtained by it be a summary. Specifically, a lithium (Li), sodium (Na), a potassium (K), a rubidium (Rb), caesium (Cs), calcium (calcium), strontium (Sr), and barium (Ba) are mentioned as a metallic element of A. Moreover, as B, magnesium (Mg), aluminum (aluminum), a scandium (Sc), chromium (Cr), iron (Fe), cobalt (Co), zinc (Zn), a gallium (Ga), a ruthenium (Ru), an indium (In), etc. are mentioned, and titanium (Ti), germanium (germanium), a zirconium (Zr), a ruthenium (Ru), tin (Sn), etc. mentioned as C

[0011] Moreover, as an organometallic compound of said component element, the alkoxide of a component element is mentioned preferably, and the nitrate of a component element is preferably mentioned as inorganic metallic compounds. As said solvent, organic solvents, such as alcohol, can be used, for example to an alkoxide, for example, organic solvents, such as distilled water or alcohol, can be used to a nitrate.

[0012] After hydrolyzing the approach and solution which carry out evaporation to dryness after hydrolyzing the approach (a hydroxide changes with them to an oxide) and solution to which evaporation to dryness of the solution is carried out as it is as an approach of drying said solution and obtaining a solid-state, the approach of filtering and drying is mentioned. Although a hollandite mold multiple oxide is suitably obtained with it being 600 degrees C or more as said burning temperature, it is 800-1200 degrees C more preferably.

[0013] Invention of claim 3 makes a summary the manufacture approach of said multiple oxide according to claim 2 that ionic-radius ratio B/C of the component elements B and C of said multiple oxide is characterized by being 0.8 or less and 1.2 or more.

[0014] Invention of claim 4 makes a summary the manufacture approach of said multiple oxide according to claim 2 or 3 that the component elements B and C of said multiple oxide are characterized by being aluminum and Sn, respectively. Invention of claim 5 makes a summary the manufacture approach of any of said claims 2-4 to which said organometallic compound is characterized by being one or more sorts in the alkoxide of the component elements A, B, and C, or the multiple oxide a publication.

[0015] Invention of claim 6 makes a summary the manufacture approach of any of said claims 2-4 to which said inorganic metallic compounds are characterized by being one or more sorts in the nitrate of the component elements A, B, and C, or the multiple oxide a publication.

[0016] Said organometallic compound is the alkoxide of the component element C, and invention of claim 7 makes a summary the manufacture approach of any of said claims 2-4 to which said inorganic metallic compounds are characterized by being the nitrate of the component elements A and B, or the multiple oxide a publication.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Invention of claim 1 is the manufacture approach of a multiple oxide with the big difference of the ionic radius of the element to permute and the element permuted while being accompanied by permutation installation of a component element. That is, according to this invention, since element mixing on nano meter level is possible, reactivity increases, elements which an ionic radius whose manufacture was not conventionally completed by it is large, and are different can be permuted, and, moreover, composition at low temperature is attained. Therefore, since the multiple oxide manufactured by making it the appearance has a big specific surface area, it has the outstanding engine performance, such as high occlusion engine performance.

[0018] Invention of claim 2 is the manufacture approach of the multiple oxide of the hollandite mold shown by general formula AYBXC8-XO16, and is characterized by using the solution of an organometallic compound or inorganic metallic compounds in the case of raw material mixing. By this, like said claim 1, since element mixing on nano meter level is possible, reactivity increases. Therefore, in composition of a hollandite mold multiple oxide, component elements which an ionic radius is large and are different can be permuted, and it is thought that composition at low temperature is attained.

[0019] Next, the manufacture approach of this invention is arranged and is explained in more detail. It roughly divides into a part for the first portion of this invention, and there is a procedure of three following kind ** - ** in it.

** Primary method First, weighing capacity of the organometallic compound of the component element C is carried out so that it may become a predetermined presentation rate, and it dissolves in an organic solvent. In this case, since it tends to melt that an organometallic compound is an alkoxide and organic solvents are alcohols, it is desirable. iso-propoxide, tert-butoxide, etc. can be used as an alkoxide and propanol, a butanol, etc. can be used as alcohol. Subsequently, weighing capacity of the inorganic metallic compounds of the component elements A and B is carried out so that it may become a predetermined presentation rate, and it is made to dissolve in distilled water. In this case, as for inorganic metallic compounds, it is desirable that it is a nitrate. And it is dropped at the solution of the organometallic compound which prepared the water solution of these inorganic metallic compounds previously, an organometallic compound is hydrolyzed, and a multiple oxide precursor is

obtained.

[0020] ** the second approach the organometallic compound of the component element C, and the inorganic metallic compounds of the component elements A and B -- a predetermined presentation -- it is also possible to carry out weighing capacity so that it may become comparatively, and to dissolve in an organic solvent at once. In this case, it is desirable like the approach of the aforementioned ** that an organometallic compound is an alkoxide and inorganic metallic compounds are nitrates. However, when a nitrate has a thing with water of crystallization and it is made to dissolve with an alkoxide, the water of crystallization may promote hydrolysis of an alkoxide. Therefore, the primary method is more desirable in order to obtain a homogeneous solution in such a case. And distilled water is added to this solution, hydrolysis or alkali, for example, aqueous ammonia, is added for a part, all are hydrolyzed, and a multiple oxide precursor is obtained.

[0021] ** the third approach the organometallic compound of the component elements A, B, and C -- a predetermined presentation -- weighing capacity is carried out so that it may become comparatively, and it dissolves in an organic solvent. In this case, as for an organometallic compound, it is desirable like said approach that it is an alkoxide. This solution is hydrolyzed with distilled water and a multiple oxide precursor is obtained.

[0022] Subsequently, the multiple oxide precursor obtained by the approach of the aforementioned ** -- ** is dried after evaporation to dryness or filtration, and it considers as a raw material constituent. In addition, it is also possible to carry out evaporation to dryness as it is, without hydrolyzing as mentioned above. This raw material constituent is calcinated above 600 degrees C, and the powder of a multiple oxide is obtained. As for burning temperature, it is more desirable that it is 800 degrees C - 1200 degrees C, the crystal of a hollandite generates enough in this temperature requirement, there is also no decomposition and what also has a large specific surface area is obtained.

[0023] Thus, the obtained multiple oxide is a hollandite mold multiple oxide which has the outstanding activity which it is occlusion-removable or can reduction remove nitrogen oxides in a hyperoxia ambient atmosphere. In invention of claim 3, ionic-radius ratio B/C with the component elements B and C of a multiple oxide can adopt 0.8 or less and 1.2 or more things.

[0024] Here, the ionic radius of each element can choose the combination set to W.D.Kingery et al. "Introduction to Ceramics 2nd Edition" table 2.3 and P.58 (1976) said within the limits using the thing of a publication. A permutation becomes difficult as the difference of the ionic radius of the element B to permute and the element C permuted becomes large in composition of the multiple oxide accompanied by permutation installation of an element like a hollandite mold multiple oxide. Although ionic-radius ratio B/C of B and C was not able to compound the target multiple oxide by the conventional approach especially the case (for example, B=aluminum, C=Sn, aluminum $3+$ /Sn $4+$ =0.77) of 0.8 or less and 1.2 or more, it is realizable by the manufacture approach of the multiple oxide according to claim 2 mentioned above.

[0025] In invention of claim 4, aluminum and Sn are employable as component elements B and C of a multiple oxide, respectively. In invention of claim 5, it can be used as an organometallic compound, being able to choose one or more sorts in the alkoxide of the component elements A, B, and C. In addition, about the component element which is not used as an organometallic compound, it is used as inorganic metallic compounds.

[0026] In invention of claim 6, it can be used as inorganic metallic compounds, being able to choose one or more sorts in the nitrate of the component elements A, B, and C. In addition, about the component element which is not used as inorganic metallic compounds, it is used as an organometallic compound. In invention of claim 7, as an organometallic compound, the alkoxide of the component element C can be adopted and the nitrate of the component elements A and B can be adopted as inorganic metallic compounds.

[0027]

[Example] Hereafter, an example is given and explained about the manufacture approach of the multiple oxide of this invention.

(Example 1) The manufacture approach (said primary method) of the hollandite mold multiple oxide of this example is the manufacture approach of K1.8aluminum1.8Sn 6.2O16 which uses aluminum and Sn as a base-metal element, and is set to X=Y=1.8, using K as an alkali metal.

[0028] First, weighing capacity of tetra--iso--propoxy tin (Sn 4 (i-OPr)), a potassium nitrate (KNO 3), and the aluminium nitrate (aluminum(NO 3) $3.9H_2O$) was carried out so that metallic element ratio K:aluminum:Sn might be set to 1.8:1.8:6.2. Tetra--iso--propoxy tin was dissolved at 80 degrees C into isopropanol. Stirring this solution, distilled water which dissolved the potassium nitrate and the aluminium nitrate was dropped gradually, it hydrolyzed, and precipitation was made to generate. Evaporation to dryness of the generated settling was carried out at 100 degrees C, and the alumina mortar ground and it considered as the raw material constituent.

[0029] This was calcinated at 800 degrees C among atmospheric air for 6 hours, and the multiple oxide of the hollandite mold of K1.8aluminum1.8Sn 6.2O16 of this example was obtained. In addition, when the specific surface area of the obtained synthetic powder was measured with the BET adsorption method, they were 32.7m 2 /g and a very big value. And it checked that it was hollandite phase single phase by performing a powder X diffraction to

the matter obtained by carrying out in this way. The X diffraction chart as a result of this X diffraction is shown in drawing 1.

[0030] In addition, since having checked under a microscope etc. was impossible, it checked that it was this hollandite phase single phase using being the same as the peak pattern of KTi 8O16 shown in a JCPDS card (41-1097).

(Example 2) The manufacture approach (said second approach) of the hollandite mold multiple oxide of this example is the manufacture approach of K1.6aluminum1.6Sn 6.4O16 which uses aluminum and Sn as a base-metal element, and is set to X=Y=1.6, using K as an alkali metal.

[0031] First, weighing capacity of tetra--iso--propoxy tin (Sn4 (i-OPr)), a potassium nitrate (KNO3), and the aluminium nitrate (aluminum(NO3) 3.9H2O) was carried out so that metallic element ratio K:aluminum:Sn might be set to 1.6:1.6:6.4. These were dissolved at 80 degrees C into iso-isopropanol. Under the present circumstances, the white precipitation considered to be Sn (OH)4 carried out minute amount generation. Stirring this solution, distilled water was dropped gradually, it hydrolyzed and precipitation was made to generate. Evaporation to dryness of the generated settling was carried out at 100 degrees C, and the alumina mortar ground and it considered as the raw material constituent.

[0032] This was calcinated at 800 degrees C among atmospheric air for 6 hours, and the multiple oxide of the hollandite mold of this example was obtained.

(Example 3) The manufacture approach (said third approach) of the hollandite mold multiple oxide of this example is the manufacture approach of K2.0aluminum2.0Sn 6.0O16 which uses aluminum and Sn as a base-metal element, and is set to X=Y=2.0, using K as an alkali metal.

[0033] First, weighing capacity of tetra--iso--propoxy tin (Sn4 (i-OPr)), an iso--propoxy potassium (K (i-OPr)), and the tree iso--propoxy aluminum (aluminum3 (i-OPr)) was carried out so that metallic element ratio K:aluminum:Sn might be set to 2.0:2.0:6.0. These were dissolved at 80 degrees C into iso-isopropanol. Subsequently, distilled water was dropped gradually, it hydrolyzed and precipitation was made to generate. Evaporation to dryness of the generated settling was carried out at 100 degrees C, and the alumina mortar ground and it considered as the raw material constituent.

[0034] This was calcinated at 1000 degrees C among atmospheric air for 6 hours, and the multiple oxide of the hollandite mold of K2.0aluminum2.0Sn 6.0O16 of this example was obtained. In addition, when the specific surface area of the obtained synthetic powder was measured with the BET adsorption method, they were 40.8m2/g and a very big value. And it checked that it was hollandite phase single phase by performing a powder X diffraction like said example 1. The X diffraction chart as a result of this X diffraction is shown in drawing 2.

[0035] (Example 1 of a comparison) Next, the manufacture approach of the example of a comparison of this invention out of range is explained. Weighing capacity of tin oxide (SnO2), potassium carbonate (K2CO3), and the aluminum oxide (aluminum 2O3) was carried out so that metallic element ratio K:aluminum:Sn might be set to 1.8:1.8:6.2, and they carried out wet blending with the ball mill with ethanol for 16 hours. This was dried and it considered as the raw material constituent through the screen of 250 micrometers of openings. Only SnO2 phase was checked, when this was calcinated at 800 degrees C among atmospheric air for 6 hours and the X diffraction was measured. This X diffraction chart is shown in drawing 3.

[0036] That is, although the ingredient containing the component which constitutes a hollandite mold multiple oxide was used in the example 1 of a comparison, a hollandite mold multiple oxide was not able to be manufactured by this approach.

(Example 2 of a comparison) Only SnO2 phase was checked, when the raw material constituent prepared by the approach of the example 1 of a comparison was calcinated at 1200 degrees C among atmospheric air for 6 hours and the X diffraction was measured. This X diffraction chart is shown in drawing 4.

[0037] That is, a hollandite mold multiple oxide was not able to be manufactured by the approach of this example 2 of a comparison, either. Thus, by the manufacture approach of the examples 1-3 mentioned above, although it was clear that the multiple oxide of a hollandite mold can be manufactured, the multiple oxide of a hollandite mold was not able to be manufactured by the manufacture approach of said examples 1 and 2 of a comparison of this invention out of range.

[0038] Moreover, since the multiple oxide of the hollandite mold obtained by the manufacture approach of the examples 1-3 mentioned above is formed at low temperature, the specific surface area is large and, therefore, it is effective in excelling in capacity, such as occlusion of nitrogen oxides, and reduction. In addition, as for this invention, it is needless to say that it can carry out in various kinds of modes by within the limits which is not limited to said example and does not deviate from the summary of this example.

[0039]

[Effect of the Invention] Like, even when the ionic radii of not only the multiple oxide of a hollandite mold but the element which was difficult to manufacture and to permute differ greatly conventionally by [which were explained in full detail above] adopting the manufacture approach of the multiple oxide invention of claim 1, the remarkable

effectiveness that a multiple oxide can be obtained easily is done so.

[0040] Although the ionic radii of the metallic elements B and C permuted by adopting the manufacture approach of the multiple oxide invention of claim 2-7 differ greatly, the multiple oxide of a hollandite mold can be manufactured easily. Moreover, since it becomes possible to compound at low temperature according to this manufacture approach, specific surface area can be enlarged and, therefore, the powder of the multiple oxide of the hollandite mold excellent in the occlusion of nitrogen oxides or the capacity of reduction can be obtained.

[0041] Therefore, the hollandite mold multiple oxide obtained by this manufacture approach is useful to the occlusion removal or reduction removal of nitrogen oxides included in the exhaust gas from the lean burn engine which burns under a hyperoxia ambient atmosphere, or a diesel power plant.